

纳米螺旋碳纤维表面化学镀 Ni-Co-B 涂层研究

Study of Electroless Nickel-cobalt-boron Coatings on Helical Carbon Nanofibers

矫海霞, 谢广文, 崔作林

(青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

JIAO Hai-xia, XIE Guang-wen, CUI Zuo-lin

(College of Material and Environmental Science, Qingdao

University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

摘要: 利用铁片试样研究以二甲基胺硼烷为还原剂的化学镀 Ni-Co-B 合金涂层的工艺, 考察了还原剂、金属盐浓度之比、pH 值对化学镀反应沉积速率的影响。利用优化的工艺配方在经过敏化、活化处理后的纳米螺旋碳纤维表面沉积 Ni-Co-B 合金涂层。采用等离子发射光谱仪(ICP)分析涂层成分, 利用扫描电子显微镜(SEM)观察涂层形貌, 利用振动样品磁强计测试涂层磁学性能(VSM)。结果表明: 在纳米螺旋碳纤维表面获得了连续、均匀的 Ni-Co-B 合金涂层, 材料磁性明显改善。

关键词: 螺旋碳纤维; 二甲基胺硼烷; 化学镀 Ni-Co-B 合金; 沉积速率

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)04-0047-03

Abstract: The process of electroless Ni-Co-B alloy plating on iron was investigated by using dimethylamine borane (DMAB) as a reducing agent. The effects of the concentration of reducing agent and Co-SO₄/(CoSO₄+ NiSO₄) ratio, bath pH on deposition rate were studied. Ni-Co-B alloy coatings were deposited on the sensitized and activated carbon nanofibers by using the optimized bath composition of this technology. The composition of the coatings was analyzed by inductively coupled plasma (ICP). The morphology of the coatings was observed by scanning electron microscopy (SEM). The magnetic properties of the coatings were measured by vibration magnetometer (VSM). The results show that continuous and uniform Ni-Co-B alloy coatings can be deposited on the helical carbon nanofibers. The magnetic property of the coated carbon nanofibers was greatly improved.

Key words: helical carbon nanofiber; dimethylamine borane (DMAB); electroless Ni-Co-B plating; deposit rate

纳米螺旋形碳纤维是一种新型碳纤维材料, 除了具备普通碳纤维的特性, 如低密度、耐高温、耐腐蚀、耐磨擦、抗氧化、高导电性和导热性等, 还具有缺陷数量少、高拉伸强度、高弹性模量、长径比大、比表面积大、手征性等特点。因此, 可作为电极材料、储氢材料、电磁屏蔽材料、电磁波吸收材料和高级复合材料的增强体等, 应用于航空、航天、日常生活及高科技等领域。为了进一步改善纳米螺旋碳纤维的性能, 提高其磁导率、电导率, 增加其对电磁波的散射、吸收能力和电磁屏蔽能力, 改善其与金属、陶瓷、高分子基体材料的界面结合强度, 使其优异的力学、电磁学性能得到充分发挥, 通常采用化学镀的方法对其进行改性处理^[1,2]。本工作研究了纳米螺旋碳纤维表面化学镀 Ni-Co-B 三元合金涂层的制备工艺及涂层部分性能^[3-5]。

1 实验

1.1 试样与试剂

试样: 25mm × 40mm 的镀锌铁片; 纳米螺旋碳纤维, 由青岛海尔科大纳米技术开发有限公司提供。

试剂: 硫酸镍, 硫酸钴, 氯化亚锡, 柠檬酸钠, 酒石酸钾钠, 氨水, 盐酸, 乙醇。以上试剂均为分析纯。二甲基胺硼烷, 纯度不小于 98% (质量分数, 下同); 氯化钯, 钯含量不小于 59.5%。

1.2 铁片上化学镀工艺

在铁片上进行化学镀, 镀液是以硫酸镍、硫酸钴为主盐, 二甲基胺硼烷为还原剂, 柠檬酸钠、酒石酸钾钠为络合剂, 镀液配方与工艺如表 1 所示。保持化学镀液中硫酸镍与硫酸钴摩尔浓度之和为固定值 0.1mol

• L⁻¹, 改变 CoSO₄/(CoSO₄+ NiSO₄) 的比值。分别考察了还原剂、金属盐浓度之比、及 pH 值对化学镀反应沉积速率的影响^[6,7]。然后利用优化的工艺配方在纳米螺旋碳纤维上进行化学镀。

工艺流程: 编号 去锌 热水冲洗 水冲洗 吹干 称重(*w*₁) 活化 热水冲洗 入镀槽 热水冲洗 吹干 称重(*w*₂)。

表 1 镀液基本配方与工艺

Table 1 Bath composition and plating condition for electroless plating

Chemical	Concentration/ (mol • L ⁻¹)	Plating condition
NiSO ₄ • 6H ₂ O	0.01~ 0.09	Bath pH: 7~ 11
CoSO ₄ • 7H ₂ O	0.01~ 0.09	Bath temperature: (90 ± 1) °C
(CH ₃) ₂ NH • BH ₃	0.01~ 0.05	Plating time: 0.5h
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ • 2H ₂ O	0.1	Bath volume: 100mL
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ • 2H ₂ O	0.15	Loading ratio: 2~ 3dm ² • L ⁻¹

1.3 沉积速率的测定

采用差量法测镀层的沉积速率, 其公式为:

$$V = (w_2 - w_1) / s \cdot t \tag{1}$$

式中: *w*₁ 为试样镀前的质量(g); *w*₂ 为试样镀后的质量(g); *s* 为试样表面积(cm²); *t* 为施镀时间(h)。

1.4 纳米螺旋碳纤维上的化学镀工艺

工艺流程: 纳米螺旋碳纤维 有机溶剂清洗 敏化处理 去离子水冲洗 活化处理 去离子水冲洗 化学镀 Ni-C-B 去离子水冲洗 烘干。

敏化液配方: 氯化亚锡 160g • L⁻¹; 盐酸 56mL • L⁻¹; 常温; 时间为 3~ 5min; 活化液配方: 氯化钯 2g • L⁻¹; 盐酸 40mL • L⁻¹; 常温; 时间为 3~ 5min。

1.5 涂层分析

采用 JY38S 型等离子发射光谱仪(ICP) 分析镀层 B 含量; 采用 JSM 6700F 型扫描电子显微镜(SEM) 观察镀覆 Ni-C-B 合金涂层的纳米螺旋碳纤维表面形貌; 采用 LDJ-9500 型振动样品磁强计(VSM) 测试 Ni-C-B 合金涂层的纳米螺旋碳纤维磁学性能。

2 结果与讨论

2.1 金属盐浓度的比率对沉积速率的影响

图 1 是金属盐浓度的比率 CoSO₄/(CoSO₄+ NiSO₄) 对沉积速率的影响。由图 1 可知, 随着金属盐 CoSO₄/(CoSO₄+ NiSO₄) 浓度比率的增加, 沉积速率明显下降。这是因为镍的催化活性比钴高。当金属盐

的比率超过 0.3 时, 镀液的稳定性及镀层的光亮度也随着下降。因此, 为了尽可能提高沉积速率, 同时又保证镀层质量和镀液寿命, 金属盐浓度的比率 CoSO₄/(CoSO₄+ NiSO₄) 为 0.3 较好。

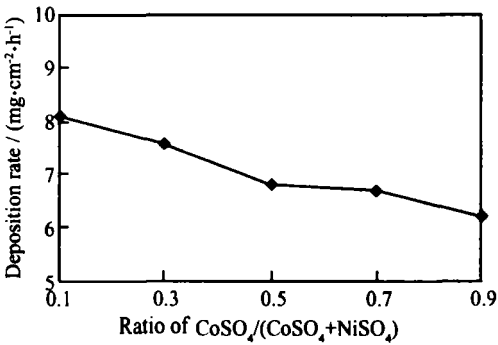


图 1 金属盐浓度比值对沉积速率的影响

Fig. 1 Effect of concentration ratio of CoSO₄/(CoSO₄+ NiSO₄) on deposition rate

2.2 二甲基胺硼烷浓度对沉积速率的影响

图 2 是二甲基胺硼烷浓度对涂层沉积速率的影响。由图 2 可知, 当还原剂的浓度较低时, 沉积速率较慢。随着还原剂的增加, 沉积速率加快。但随着还原剂的继续增加(超过 0.04mol • L⁻¹), 镀液有分解趋势, 镀液烧杯底部有金属膜层沉积。所以二甲基胺硼烷浓度为 0.04mol • L⁻¹ 较好。图 3 是二甲基胺硼烷浓度对涂层中硼含量的影响。由图 3 可知, 随着二甲基胺硼烷浓度的增加, 硼的质量分数先增加后减小。当二甲基胺硼烷为 0.03mol • L⁻¹ 时, 硼的质量分数达到最大值(3.39%)。

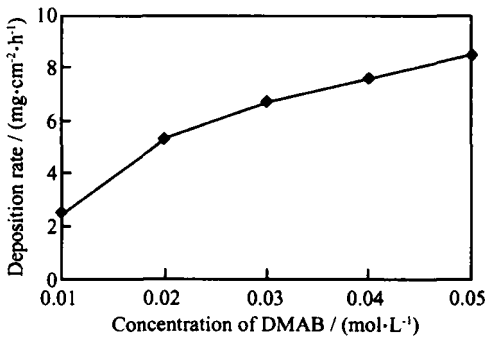


图 2 二甲基胺硼烷浓度对沉积速率的影响

Fig. 2 Effect of concentration of DMAB on deposition rate

2.3 镀液 pH 值对沉积速率的影响

镀液 pH 值对沉积速率的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 当 pH 值较低时, 沉积速率较慢。随着 pH 值的增大, 沉积速率加快。pH 值大于 11 时, 镀液有分解趋势, 镀层质量下降。当 pH 值为 11 时, 沉积速率为 9.4mg • cm⁻² • h⁻¹, 且镀液稳定、镀层光亮。

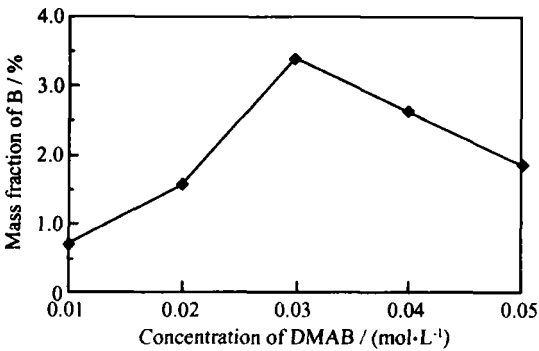


图3 二甲基胺硼烷浓度对硼元素含量的影响

Fig. 3 Effect of concentration of DMAB on B content

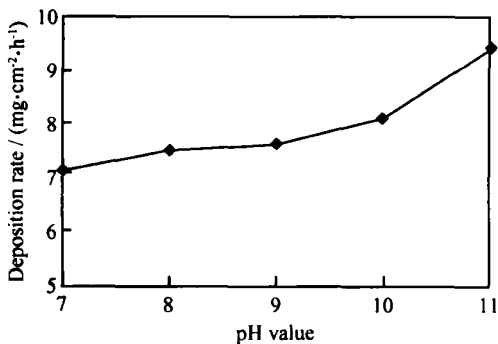


图4 pH 值对沉积速率的影响

Fig. 4 Effect of pH value on deposition rate

2.4 优化的镀液配方及工艺

根据以上实验结果, 得到了化学镀 Ni-C-B 合金涂层的镀液优化配方与工艺条件(见表2)。按照该配方及工艺条件在纳米螺旋碳纤维表面化学镀 Ni-C-B 合金涂层^[8], 测得涂层硼含量为1%。

表2 优化的镀液配方与工艺条件

Table 2 The optimized bath composition and plating condition for electroless plating

Chemical	Concentration/ (mol·L ⁻¹)	Plating condition
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.07	Bath pH: 11
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.03	Bath temperature: (90±1) °C
(CH ₃) ₂ NH·BH ₃	0.04	Plating time: 0.5h
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.1	Bath volume: 100mL
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O	0.15	Loading ratio: 2~3dm ² ·L ⁻¹

2.5 纳米螺旋碳纤维表面涂层形貌

图5是纳米螺旋碳纤维化学镀前后的扫描电镜(SEM)照片。由图5可知, 化学镀前碳纤维较光滑, 纤维直径为100~200nm。化学镀后碳纤维直径为200~300nm, Ni-C-B 涂层厚度在50~100nm左右。由图5b可知, 螺旋碳纤维表面被连续、均匀地涂覆了一层涂层。

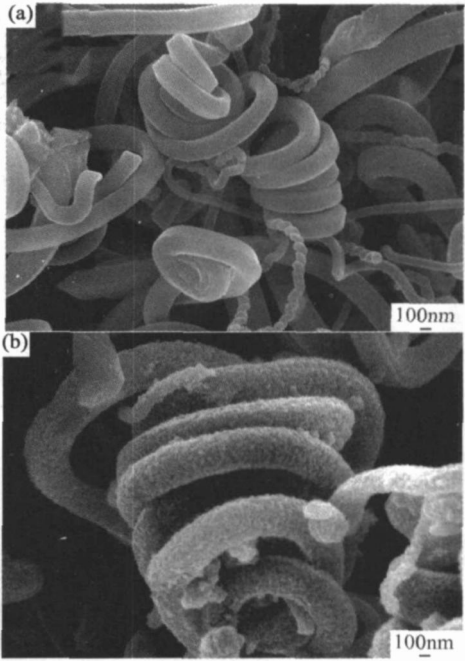


图5 纳米螺旋碳纤维 SEM 图 (a) 镀前; (b) 镀后

Fig. 5 The SEM morphology of the helical carbon nanofibers (a) uncoated fibers; (b) coated fibers

2.6 纳米螺旋碳纤维的磁性能

图6是纳米螺旋碳纤维化学镀 Ni-C-B 前后的磁性曲线, 可以看出, 经化学镀后磁性明显改善(剩磁 $B_r = 6.3 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 矫顽力 $H_c = 1.4 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 饱和磁化强度 $B_s = 19.1 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)。

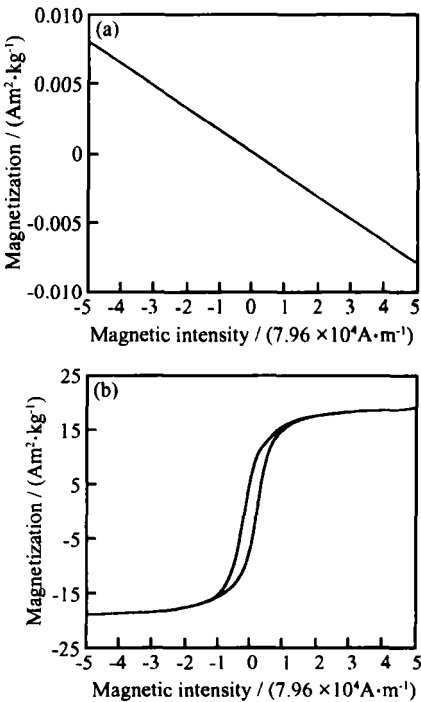


图6 纳米螺旋碳纤维磁性曲线 (a) 镀前; (b) 镀后

Fig. 6 Magnetization curves of the helical carbon nanofibers

(a) uncoated fibers; (b) coated fibers

在材料实验中设计了多种形状的缺口试件, 这样可以建立数值分析中更大的参数空间, 也便于比较分析。理论上, 可以设计任意形状的试件, 基本原则是: 试件必须能反应材料的细观损伤特征, 因此不宜采用压缩试件。

在参数的初值设置中, 根据前人的研究结果以及试件的细观观察, 可以减少迭代次数从而快速获得优化值。

4 结论

(1) 结合实验、有限元分析和优化算法来确定材料参数, 使得实验数据与数值分析结果之间的差别为最小值, 从而获得最合适的材料参数。这种参数识别方法可应用于延性金属材料的细观损伤参数的识别。

(2) 参数迭代过程中需要进行大量的有限元分析, 为减少计算量并使参数尽快迭代到最优值, 建议根据试件断口的细观分析来设置参数的初始值。

(3) 2169 钢为面心立方延性金属, 在拉伸状态下表现出延性断裂, 从实验分析看, 断口主要为韧窝形式。用动力有限元法分析材料的静态拉伸表明, 采用 Gurson 模型可以较好地模拟这种材料的延性断裂过

程。

参考文献

- [1] GURSON A L. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: Part I-yield criteria and flow rules for porous ductile materials[J]. J Engng Mater Tech, 1977, 99(1): 2- 15.
- [2] NEEDLEMAN A, TVERGAARD V. Material strain-rate sensitivity in the round tensile bar[R]. RI: Brown University, 1985.
- [3] TVERGAARD V. Influence of voids on shear band instabilities under plane strain conditions[J]. International Journal of Fracture, 1981, 17(4): 389- 406.
- [4] TVERGAARD V, NEEDLEMAN A. Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar[J]. Acta Metall, 1984, 32(1): 157 - 169.
- [5] MARQUARDT D W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters[J]. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 1963, 11(2): 431- 441.

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(10232040)

收稿日期: 2006-08-23; 修订日期: 2006-11-28

作者简介: 黄西成(1966-), 男, 研究员, 研究方向为冲击动力学, 联系地址: 四川绵阳 919 401 信箱(621900)。

(上接第 49 页)

3 结论

(1) 铁基化学镀 Ni-C-B 合金的沉积速率与二甲基胺硼烷的浓度、金属盐浓度之比及 pH 值有关。综合各因素的影响, 所得优化工艺配方及参数为: 硫酸镍 $0.07\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硫酸钴 $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、二甲基胺硼烷 $0.04\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、柠檬酸钠 0.1mol/L 、酒石酸钾钠 $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 11, 温度为 90°C , 施镀时间为 0.5h, 装载比为 $2 \sim 3\text{dm}^2/\text{L}$ 。

(2) 采用上述优化配方及参数在螺旋碳纤维表面上涂覆了一层连续、均匀的 Ni-C-B 合金涂层。

(3) 非磁性的纳米螺旋碳纤维经化学镀 Ni-C-B 合金涂层后, 磁性明显改善。

参考文献

- [1] XIE G W, WANG Z B, CUI Z L. Ni-Fe-C-B coatings on coiled carbon nanofibers [J]. Carbon, 2005, 43: 3181- 3183.
- [2] KIM D, MATSUDA H, AOKI K, et al. Electroless Ni-Fe-B al-

loy plating solution using DMA B as reducing agent [J]. Plating and Surface Finishing, 1996, 83(2): 78- 80.

- [3] 邓波, 吴玉程, 杨晔, 等. 钴硼合金化学镀工艺及其性能研究(I) [J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(1): 12 - 15.
- [4] 康忠明, 彭秋波, 代明江, 等. 铝合金化学镀 Ni-P-B 的研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(2): 11- 14.
- [5] SAITO T, SATO E, MATSUOKA M, et al. Electroless deposition of Ni-B, C-B, and Ni-C-B alloys using dimethylamineborane as reducing agent [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28: 559- 563.
- [6] 黄维清, 王玲玲, 黄桂芳, 等. 金属盐比值对 Fe-Ni-P-B 合金化学镀层的影响[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(4): 4- 7.
- [7] 王艳芝. 铝合金化学镀 Ni-Fe-P-B 工艺研究[J]. 电镀与环保, 2002, 22(4): 20- 22.
- [8] 宋瑞霞, 谢广文, 崔作林, 等. 纳米螺旋碳纤维表面金属涂层的制备[J]. 青岛科技大学学报, 2005, 26(5): 413- 416.

收稿日期: 2006-04-05; 修订日期: 2006-12-12

作者简介: 矫海霞(1982-), 女, 硕士研究生, 从事材料学专业方面研究, 联系地址: 青岛科技大学 64 信箱(266042)。